Zur Kenntnis der α-Nitrofettsäuren

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der

Schlesischen Friedrich - Wilhelms - Universität Breslau

eingereicht

und mit ihrer Genehmigung veröffentlicht

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

von

Alexander Supan
Diplom-Ingenieur

Mittwoch, den 18. September 1912, vormittags 11 Uhr

in der Aula Leopoldina:

Vortrag

„Ueber Herstellung des künstlichen Kautschuks"

und

Promotion

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann
1912.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Schlesischen Friedrich-Wilhelm-Universität zu Breslau.

Referent: Professor Dr. **Biltz**.
Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juni 1912.

Meinen Eltern

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im Winter-Semester 1909/10 und im Sommersemester 1910 im chemischen Institut der technischen Hochschule zu Karlsruhe, im Wintersemester 1910/11 im chemischen Institute der Universität Breslau und im Sommersemester 1911 im chemischen Institut der Universität Würzburg ausgeführt.

Den Vorständen dieser Institute:

Sr. Exellenz Wirkl. Geh. Regierungsrat

Prof. Dr. Engler

und

Herrn Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Buchner

erlaube ich mir für das mir bewiesene Wohlwollen meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Zu ganz besonderem Danke fühle ich mich

Herrn Privatdozenten Dr. Wilhelm Steinkopf

in Karlsruhe verpflichtet, welcher mir die Anregung zu der vorliegenden Arbeit gegeben hat, und unter dessen liebenswürdiger und lehrreicher Unterstützung die Arbeit vollendet wurde.

Inhalt.

Theoretischer Teil.

Seite

I. Ziel der Arbeit 7

II. Kurzer geschichtlicher Ueberblick über die früheren Versuche zur Darstellung von Nitrofettsäuren 7

III. α-Nitropropionsäure.

Darstellung des Ausgangsmaterials, des Nitroisobernsteinsäureesters und α-Nitropropionsäureesters 11

α-Nitropropionamid 15

Nitropropionsaures Kalium und Natrium 17

Darstellung der Nitropropionsäure und der Konstitutionsbeweis 19

Versuch die Nitropropionsäure in die optisch-aktiven Antipoden zu spalten 20

IV. α-Nitroisobuttersäure 21

Darstellung des Ausgangsmaterials, des Hydroxylaminoisobuttersäurenitrils, Nitroisobuttersäurenitrils 22

Nitroisobutyrimidomethylätherchlorhydrat 23

α-Nitroisobuttersäuremethylester 24

Darstellung der α-Nitroisobuttersäure und der Konstitutionsbeweis 25

Vergleichende Uebersicht der Eigenschaften der drei α-Nitrofettsäuren. 27

Experimenteller Teil.

I. α-Nitropropionsäure

Nitromalonsäureaethylester 29

Nitroisobernsteinsäureester 29

Ammonium-aci-α-nitropropionsäureaethylester 34

α-Nitropropionsäureaethylester 34

Ammonium-aci-α-nitropropionamid 34

Seite

α-Nitropropionamid 35
α-Nitro α-brom-propionsäureamid 36
α-Nitro-α-chlor-propionsäureamid 36
Neutrales α-nitropropionsaures Kalium 37
Neutrales α-nitropropionsaures Natrium 38
α-Nitropropionsäure 38
Nitroacetaldehydphenylhydrazon 40

II. α-Nitroisobuttersäure

Acetoxim 40
Darstellung wasserfreier Blausäure 41
Hydroxylaminoisobuttersäurenitril 41
Nitrosoisobuttersäurenitril 42
Nitroisobuttersäurenitril 42
Nitroisobutyrimidomethyläther-Chlorhydrat 44
α-Nitroisobuttersäuremethylester und α-Nitroisobuttersäureamid 44
α-Nitroisobuttersäure 45
Ammoniumsalz der Nitroisobuttersäure 47
Propylpseudonitrol 47

Anhang.

Ueber Phenylnitroacetonitril 49

Nachdem es im Jahre 1909 Steinkopf gelungen war, die Nitroessigsäure, das erste Glied der bis dahin für nicht darstellbar gehaltenen α-Nitrokarbonsäuren darzustellen und ihre Konstitution einwandfrei zu beweisen, war es von Interesse, Synthesen weiterer in α-Stellung nitrierter Fettsäuren zu versuchen, da bei den nitrierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen sich fundamentale Unterschiede bezüglich des chemischen Verhaltens ergeben, je nachdem die Nitrogruppe mit einem primären, sekundären oder tertiären Kohlenstoffatom verbunden ist. Es war also zu erwarten, dass sich ähnliche Unterschiede auch bei den nitrierten Fettsäuren ergeben würden. Vor allem war von Interesse, in welcher Weise diese drei verschiedenartig gebundenen Nitrogruppen auf die daneben befindliche Karboxylgruppe einwirken würden. Als einfachste Vertreter dieser drei Körperklassen kamen, ausser der Nitroessigsäure, die α-Nitropropionsäure mit sekundär und die α-Nitroisobuttersäure mit tertiär gebundener Nitrogruppe in Betracht. Vorgreifend will ich erwähnen, dass mir die Synthese der α-Nitropropionsäure und der α-Nitroisobuttersäure gelungen ist. Die α-Nitropropionsäure, die einfachste α-Nitrofettsäure mit asymetrischem Kohlenstoffatom, versuchte ich ausserdem noch in ihre optischen Antipoden zu spalten, um dann vergleichende Untersuchungen bezüglich der optischen Activität zwischen ihr und der entsprechenden Aminosäure, dem Alanin, anstellen zu können, ein Ziel, das ich, wie ich vorher bemerken will, leider nicht erreicht habe.

Ueber Nitrofettsäuren findet man in der Literatur verschiedene, aber durchweg unrichtige Angaben. So hatte

Chancel[1]) vor fast 70 Jahren durch Einwirkung von gewöhnlicher koncentrierter Salpetersäure auf Butyron eine ölige Säure erhalten, die er zuerst für Nitrobuttersäure, dann aber für Nitropropionsäure ansprach. Ihre Bildung erklärte er auf die Weise, dass bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Ketone eine Spaltung des Moleküls stattfände, wobei die eine Hälfte mit der Karbonylgruppe zu einer Fettsäure oxydiert würde, während aus der andern Hälfte eine Nitrosäure enstände nach folgender Gleichung:

$$C_3H_7COC_3H_7+3HNO_3=C_3H_7COOH+C_3H_5(NO_2)_2O_2+2NO+2H_2O.$$

25 Jahre später von E. Schmidt[2]) und C. M. Kurtz[3]) ausgeführte Analysen des Kaliumsalzes stimmten zwar auf die von Chancel angenommene Zusammensetzung unter der Voraussetzung, dass das Kaliumsalz ein Molekül Wasser enthielt. Trotzdem äusserte Kurtz schon einige Bedenken bezüglich der Auffassung des Körpers als Nitropropionsäure. In einer späteren Arbeit berichtigte schliesslich Chancel[4]) selbst seinen Irrtum und wies nach, dass durch diese Reaktion nicht Nitropropionsäure, sondern ein Körper von der Zusammensetzung des Dinitropropans entsteht. Im Jahre 1851 untersuchte Dessaigne[5]) die Einwirkung von Salpetersäure auf Valeriansäure und erhielt hierbei ein kristallinisches Produkt, das er für Nitrovaleriansäure oder Nitroangelicasäure hielt. Wirz[6]) glaubte aus den Säuren des Cocosnussöls ein Gemenge von Nitrocapron- und Nitrocaprinsäure dargestellt zu haben.

Später, nachdem durch V. Meyer im Jahre 1872 die Einwirkung von Silbernitrit auf Halogensubstituierte Kohlenwasserstoffe bekannt geworden war, wobei durch Austausch des Halogens gegen die Nitrogruppe nitrierte Kohlenwasserstoffe entstehen, wurde vielfach versucht, durch die gleiche

---

[1]) Chancel, Ann. 64. 331 (1848).
[2]) E. Schmidt, Ber. 5. 598 (1872).
[3]) C. M. Kurtz, Ann. 161. 208. (1872).
[4]) Chancel, Compt. rend. 86 (1405).
[5]) Dessaigne, Ann. 79. 374 (1851).
[6]) Wirz, Ann. 104. 298. (1857).

Einwirkung auf halogensubstituierte Fettsäuren zu Nitrofettsäuren zu gelangen. Alle diese Versuche verliefen aber negativ, ausser bei der Synthese der β-Nitropropionsäure. So versuchten V. Meyer und Steiner vergebens, aus Monochloressigsäureester und Kaliumnitrit oder Silbernitrit den Nitroessigsäureester zu erhalten. Kolbe liess Kaliumnitrit auf monochloressigsaures Kalium einwirken, erhielt jedoch statt Nitroessigsäure Nitromethan. Im Jahre 1890 glaubten V. Meyer und Demuth[1]), dass bei der Darstellung des Nitroäthylalkohols aus Aethyljodhydrin und Silbernitrit, Nitroessigsäure als Nebenprodukt entstände und den Beweis hierfür sahen sie in der Bildung von Benzolazonitromethan aus Phenyldiazoniumchlorid und ungereinigtem Nitroäthylalkohol. Da sie die Abwesenheit von Nitromethan nachwiesen, so konnte ihrer Meinung nach das Benzolazonitromethan nur aus der als Nebenprodukt auftretenden Nitroessigsäure entstanden sein, und ihre Bildung erklärten sie damit, dass durch die bei der Reaktion zwischen Aethyljodhydrin und Silbernitrit mitentstehende salpetrige Säure der primär gebildete Nitroäthylalkohol zu Nitroessigsäure oxydiert würde. Die Säure mit Natriumäthylat aus ihrer alkoholischen Lösung als Natriumsalz zu fällen, gelang V. Meyer und Demuth nicht; danach müsste das Natriumsalz der Nitroessigsäure alkohollöslich sein. Da nach den späteren Untersuchungen Steinkopfs jedoch das Natriumsalz der Nitroessigsäure in Alkohol unlöslich ist, so kann auch hier keine Nitroessigsäure vorgelegen haben.

Die einzige Nitrokarbonsäure, die vor der Darstellung der Nitroessigsäure bekannt war, ist die β-Nitropropionsäure, die nach Lenkowitsch[2]) aus β-Jodpropionsäure und Silbernitrit entsteht.

Wie schon anfangs erwähnt, ist die Synthese der Nitroessigsäure, des einfachsten Vertreters einer in α-Stellung nitrierten Fettsäure, Steinkopf vor 2 Jahren gelungen.

---

[1]) V. Meyer u. Demuth, Ann. 256. 28. (1890).

[2]) Lenkowitsch, Journ. pr. Chem. (2) 20. 159 (1879).

Das Kaliumsalz dieser Säure erhielt Steinkopf[1]) durch Verseifen von Fulminursäure, Nitroacetonitril, Nitroacetamid oder der Methazonsäure mit siedender 50% iger Kalilauge, und durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Suspension des Kaliumsalzes konnte er die freie Nitroessigsäure isolieren. Die frühere Annahme, dass die Nitroessigsäure sehr unbeständig sei, erwies sich durchaus als unrichtig, denn in trockenem Zustande ist sie vollkommen haltbar, ja selbst im Wasser ist sie noch soweit beständig, dass sie, wie neuerdings gezeigt wurde[2]), aus der wässrigen Lösung ihrer Salze durch Ansäuern gewonnen werden kann. In neuester Zeit haben J. Schmidt und Dieterle[3]) durch Verseifen der von ihnen dargestellten α-Nitrovaleriansäureester und α-Nitro-n-capronsäureester Kaliumsalze erhalten, welche sie als α-nitrovaleriansaures bezw. α-nitro-n-capronsaures Kalium ansprechen, ohne jedoch die Konstitution der Kaliumsalze, wie auch die der Ester weiter bewiesen zu haben. Diese α-Nitrokarbonsäureester werden nach den oben genannten Autoren durch Oxydation der entsprechenden Nitrosokarbonsäureester mit Wasserstoffsuperoxyd gewonnen. Die Nitrosoverbindungen stellten sie durch Einleiten von nitrosen Gasen, wie sie durch die Reaktion zwischen Arsentrioxyd und Salpetersäure entstehen, in monoalkylierte Acetessigester dar. So soll nach ihrer Angabe aus Aethylacetessigester der α-Nitrobuttersäureester, aus Methylacetessigester der α-Nitropropionsäureester entstehen, jedoch haben die von ihnen als Nitrokarbonsäureester angesprochenen Verbindungen gänzlich andere Eigenschaften, als die schon früher bekannten Ester von α-Nitrokarbonsäuren. So beschreiben sie z. B. den Nitrobuttersäureester und Nitropropionsäureester als gelbe Oele, die explosiv sind und sich nicht unzersetzt destillieren lassen, während der von Ulpiani[4]) dargestellte α-Nitrobuttersäure-

---

[1]) Steinkopf, Ber. 42. 3925. (1909).
[2]) Steinkopf und Supan Ber. 43. 3239. (1910).
[3]) J. Schmidt und Dieterle, Ann. 377. 30. (1910).
[4]) Ulpiani, C. 1904 (2) 1600.

ester, und der von Ulpiani[1]), Purdie[2]) und Lander[3]) später von Hantsch dargestellte α-Nitropropionsäureester vollkommen farblose und im Vakuum unzersetzt destillierende Flüssigkeiten sind. Die freien Nitrosäuren konnte Schmidt nicht darstellen. Merkwürdig ist, dass diese Säuren sauere Salze bilden, während von der Nitroessigsäure und, wie ich zeigen werde, auch von der Nitropropionsäure nur neutrale Alkalisalze erhalten werden konnten. Die saueren Salze von Schmidt und Dieterle sind intensiv gelb gefärbt, während das sauere nitroessigsaure Phenylhydrazin, welches Steinkopf dargestellt hat, wie auch alle neutralen Salze der Nitroessigsäure farblos sind.

Nach den bei der Nitroessigsäure gemachten günstigen Erfahrungen liess sich auch hoffen, dass weitere Vertreter dieser Körperklasse zugänglich gemacht werden könnten, eine Annahme, welche sich in der Tat, sowohl bei der α-Nitropropionsäure, wie bei der α-Nitroisobuttersäure hat verwirklichen lassen.

Als Ausgangsprodukt für die α-Nitropropionsäure kam nur der schon bekannte Nitropropionsäureäthylester[1]) in Betracht, welcher durch partielle Verseifung des Nitroisobernsteinsäureesters dargestellt worden war. Den Nitroisobernsteinsäureester gewann Ulpiani durch Methylierung des Nitromalonsäureesters, welcher nach Franchimont[4]) leicht durch direktes Nitrieren von Malonsäureester zugänglich ist. Um den Nitromalonsäureester zu methylieren, liess Ulpiani auf dessen Ammoniumsalz Jodmethyl in einer wässrig-alkoholischen Lösung entweder auf dem Wasserbade oder im Einschmelzrohr bei 100° einwirken. Auf diesem Wege konnte ich aber nur ganz geringe Mengen des Nitroisobernsteinsäureesters erhalten und ausserdem war das Produkt, wie Ulpiani selbst angibt, nicht ganz rein. Hierauf habe ich die von

---

[1]) Ulpiani, Att. R. Accad. 12 I. 439 (1903).
[2]) Purdie, Journ. chem. soc. 75. 157 (1899).
[3]) Lander, Journ. chem. soc. 76. 729 (1900).
[4]) Franchimont, Compt. rend. 132. 1025.

Purdie[1]) und Lander[2]) angegebene Methylierungsmethode, welche auf Einwirkung von Silberoxyd und Jodmethyl auf Nitromalonester beruht, angewandt. Die Ausbeuten nach dieser Methode waren etwas besser, jedoch auch nicht befriedigend, da hierbei in grösserer Menge Isonitrosomalonsäureester als Nebenprodukt entsteht. Bei der Bildung dieses Nebenproduktes muss man nach Hantsch annehmen, dass sich primär das Silbersalz des Nitromalonsäureesters bildet, dieser also in der Aci-form reagiert, und dass dann sekundär teils eine Spaltung des Sauerstoffesters in den Nitrosomalonsäureester und Formaldehyd, welcher hierbei auch beobachtet wurde, teils eine Umlagerung in den Nitroisobernsteinsäureester eintritt. Letztere Umlagerung findet nur in geringerem Masse statt, und ich erhielt auch immer eine grössere Menge der Nitrosoverbindung, als von der Nitroverbindung. Da dieser Weg sich zur Darstellung grösserer Mengen wegen der geringen Ausbeute nicht gut eignete, so versuchte ich die direkte Nitrierung des Isobernsteinsäureesters, da bei diesem Körper die Verhältnisse für eine direkte Nitrierung gleich günstig, wie beim Malonester liegen; beide haben eine zwischen zwei Karboxäthylgruppen reaktionsfähige Methylengruppe bezw. Methingruppe. Zunächst wurde unter denselben Versuchsbedingungen gearbeitet, welche Franchimont für die Nitrierung des Malonesters mit rauchender Salpetersäure angegeben hat, wobei ich jedoch nur geringe Mengen eines Esters erhielt, welcher sich bei einer Prüfung auf Stickstoff als stickstoffhaltig erwies, also ein Zeichen, dass eine Nitrierung erfolgt war. Bei der Wiederholung des Versuches wurde ein Nitrierungsgemisch von rauchender Salpetersäure und Essigsäureanhydrid angewandt, und nach vollendeter Nitrierung wurde die Reaktionsflüssigkeit zwei Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Temperatur während der Nitrierung stieg freiwillig nicht so schnell an, wie bei dem Versuch ohne Essigsäureanhydrid,

---

[1]) Purdie, Journ. chem. soc. 75. 157 (1899).
[2]) Lander, Journ. chem. soc. 76. 729. (1900).

erst nach längerem Stehen wurde ein Maximum von 32° Grad erreicht. Die Ausbeute hierbei war schon etwas besser, noch besser wurde sie durch Nitrierung bei 40 bis 50° und darauf folgendes Stehenlassen bei Zimmertemperatur. Um zu prüfen, ob die höhere Temperatur oder das längere Stehen die Reaktion befördert habe, wurde bei 40 bis 50° nitriert und danach bis zur Weiterverarbeitung nur so lange gewartet, bis die Temperatur des Nitrierungsgemisches nicht mehr über die des Wasserbades stieg. Die Ausbeute war jetzt noch besser, als beim vorhergehenden Versuch. Bei allen diesen Versuchen zeigte der erhaltene Nitroisobernsteinsäureester den konstanten Siedepunkt 121—122°/12 mm.

Durch Verseifen des Nitroisobernsteinsäureesters mit Natriumalkoholat erhielt Ulpiani das Natriumsalz des Nitropropionsäureesters, aus welchem er dann den freien Ester durch Ansäuern und Destillation mit Wasserdampf gewann. Hantsch verbesserte die Darstellung dadurch, dass er den Nitroisobernsteinsäureester mit Natriumkarbonat verseifte. Da diese Methoden zur Darstellung von grösseren Mengen nicht geeignet waren, so versuchte ich durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak zu dem Amid der Nitropropionsäure zu gelangen, ähnlich der Darstellung von Nitroacetamid durch Erhitzen von Nitromalonsäureester mit alkoholischem Ammoniak unter Druck. Hierbei wurde die Beobachtung gemacht, dass schon beim Zusammenbringen des Nitroisobernsteinsäureesters mit alkoholischem Ammoniak bei Zimmertemperatur eine Reaktion unter Abscheidung eines voluminösen Niederschlages eintrat, welcher sich aus Alkohol umkristallisieren liess und bei 119° unter Zersetzung schmolz. Durch Blaufärbung der wässrigen Lösung der Substanz beim Behandeln mit salpetriger Säure, die Pseudonitrolreaktion, zeigte es sich, dass ein sekundärer Nitrokörper entstanden war, welcher in seinen Eigenschaften mit denjenigen übereinstimmte, die Hantsch für das Ammoniumsalz des Nitropropionsäureesters angegeben hat. Da die Substanz beim Trocknen im Exsiccator beständig an Gewicht verlor, auch eine Eigenschaft des Ammonium-aci-nitropropion-

säureesters, so setzte ich, um den vollständigen Beweis für die Identität beider Körper zu bringen, durch verdünnte Schwefelsäure aus der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes ein Oel in Freiheit, das dem Siedepunkt (80,5°/10,5 mm) und der Analyse nach mit dem α-Nitropropionsäureester identisch war. Auf diesem vereinfachten Wege gelang es, das eigentliche Ausgangsprodukt für die Synthese der α-Nitropropionsäure in hinreichender Menge darzustellen.

Auffallend ist bei dieser Bildung die Leichtigkeit, mit welcher die eine Karboxäthylgruppe schon in der Kälte durch Ammoniak abgespalten wird. Dieses Verhalten hat jedenfalls seinen Grund darin, dass durch den Eintritt der stark negativen Nitrogruppe in das Molekül die Bindung der einen Karboxäthylgruppe stark gelockert wird. Dieselbe Erscheinung fand Ruhemann[1]) beim Nitromalonamid. Aehnlich liegen auch die Verhältnisse bei den alkylierten Tartronsäuren, welche infolge des Eintrittes der negativen Hydroxylgruppe in die Methylengruppe der Malonsäure leicht eine Karboxylgruppe abspalten. Im Gegensatz hierzu ist nach Ratz[2]) der Nitromalonsäureester gegen wässriges und alkoholisches Ammoniak recht widerstandsfähig, während der Malonester selbst schon mit wässrigem Ammoniak sehr leicht unter Amidbildung reagiert. Analog verhalten sich die alkylierten Malonester, die nach Ratz gegen Ammoniak ebenfalls beständiger sind, als Malonsäureester selbst, und zwar wächst ihre Resistenz mit dem Gewichte der Alkylgruppen. Die Beständigkeit des Nitromalonsäureesters ist nach Ratz der schützenden Wirkung der durch Ammoniak abgesättigten Isonitrogruppe zuzuschreiben. Beim Nitroisobernsteinsäureester, welcher sowohl Aklkyl- wie Nitrogruppe enthält, sollte man nun eigentlich eine erhöhte Widerstandsfähigkeit erwarten, während er in Wirklichkeit eine so grosse Reaktionsfähigkeit gegenüber Ammoniak besitzt. Dies zeigt wieder, was Steinkopf[3]) schon früher ausgesprochen hat,

[1]) Ruhemann, Journ. chem. soc. 67. 1005. (1891).
[2]) Ratz, M. 25. 703. (1904),
[3]) Steinkopf, Journ. pr. Ch. (2) 81. 149. (1910).

dass man allgemeine Regeln über die Wirkungsweise negativer Substituenten vorläufig noch nicht aussprechen kann. Der grössten Wahrscheinlichkeit nach hat das verschiedene Verhalten des Nitromalonesters und des Nitroisobernsteinsäureesters seinen Grund in dem Säurecharakter der Nitrogruppe, d. h. in der starken Tendenz dieser Gruppe in die Isonitrogruppe bei Gegenwart von Alkalien überzugehen und Salze zu bilden. Der Nitromalonester setzt dieser Neigung zur Salzbildung keinen Widerstand entgegen, da noch neben der Nitrogruppe an demselben Kohlenstoffatom ein verfügbares Wasserstoffatom haftet; im Nitroisobernsteinsäureester dagegen ist die Nitrogruppe tertiär gebunden, sodass ohne Sprengung des Moleküls keine Umlagerung in die Isonitrogruppe stattfinden kann; es muss daher im letzteren Falle, um der Nitrogruppe Gelegenheit zur Salzbildung zu geben, die eine Karboxäthylgruppe abgespalten werden. Das gleiche Verhalten zeigt auch, wie ich vorgreifend bemerken will, die tertiäre Nitrogruppe in der α-Nitroisobuttersäure.

Zur Darstellung des noch unbekannten Amides der α-Nitropropionsäure wurde das Ammoniumsalz des Esters mit alkoholischem Ammoniak unter Druck erhitzt, wobei das in Alkohol unlösliche Ammoniumsalz des Esters in das lösliche des Amides übergeführt wurde, welches dann aus der Lösung durch viel Aether ausgefällt werden konnte. Dass ein Ammoniumsalz vorlag, wurde bewiesen durch die Entwicklung von Ammoniak beim Zusammenbringen mit Natronlauge, ebenso zeigte die Pseudonitrolreaktion, dass ein sekundärer Nitrokörper vorlag. Um das freie Nitropropionamid selbst zu isolieren, versuchte ich zunächst auf demselben Wege, auf dem die Darstellung des Nitroacetamides geglückt war[1]), durch Ansäuren der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes; dieser Weg scheiterte jedoch an der leichten Löslichkeit des Nitropropionamides. Leicht dagegen gelang es, das in Wasser unlösliche Bleisalz des Amides durch Fällen mit Bleiacetat aus der Lösung des Ammoniumsalzes zu erhalten.

[1]) Steinkopf, Ber. 39. 4626. (1904).

Dieses Bleisalz lieferte beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff in ätherischer Suspension das freie Amid in analysenreinem Zustand. Aus Aether kristallisiert es in weissen, feinen Nadeln. Sowohl das Rohprodukt, wie auch der umkristallisierte Körper schmilzt bei 68—69°, es schmilzt also iefer als das Nitroacetamid (Smp. 106°), analog wie das Propionamid (Smp. 79°) einen tieferen Schmelzpunkt als das Acetamid (Smp. 82°) besitzt. Bei der Darstellung des Nitroacetamids aus Nitromalonester war Ratz[1]) zuerst, da er Zwischenprodukte der Reaktion nicht fassen konnte, über den Reaktionsverlauf im Zweifel; denn es konnte entweder primär Amidierung beider Carboxäthylgruppen unter intermediärer Bildung von Nitromalonamid erfolgen, welches sich dann mit Ammoniak in Nitroacetamid und Harnstoff umsetzte:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH \cdot NO_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} \xrightarrow{NH_3} \begin{array}{l} CO \cdot NH_2 \\ | \\ CH \cdot NO_2 \\ | \\ CO \cdot NH_2 \end{array} \xrightarrow{NH_3} \begin{array}{l} CH_2 \cdot NO_2 \\ | \\ CO \cdot NH_2 \end{array} + CO)NH_2)_2$$

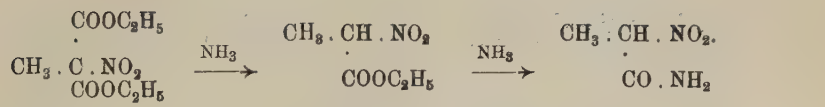
oder der Nitromalonester konnte sich zuerst unter Abspaltung einer Carboxäthylgruppe in Urethan und Nitroessigester umsetzen, der dann durch Amidierung der übrig gebliebenen Carboxäthylgruppe Nitroacetamid liefern würde:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH \cdot NO_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} \xrightarrow{NH_3} \begin{array}{l} CH_2 \cdot NO_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} NH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ OC_2H_5 \end{array} \xrightarrow{NH_3} \begin{array}{l} CH_2 \cdot NO_2 \\ | \\ CO \cdot NH_2 \end{array}$$

Durch den Nachweis mit gebildeten Urethans vermochte Ratz den zweiten Reaktionsverlauf zu beweisen. Die Umwandlung des Nitroisobernsteinsäureesters in Nitropropionamid verläuft nun in zwei Phasen; zuerst entsteht bei Zimmertemperatur Nitropropionsäureester und daraus wird durch weitere Einwirkung von Ammoniak bei höherer Temperatur Nitropropionamid gebildet:

---

[1]) Ratz, M. 25. 705. (1904).



Hierin liegt also ein Analogiebeweis für die Richtigkeit der Auffassung von Ratz. Beim Behandeln des Ammonium-aci-propionamid mit Chlor bezw. Brom in wässriger Lösung konnten α-Nitro-α-chlor- bezw. α-Nitro-α-brompropionamid in Form schöner glänzender Blättchen erhalten werden.

Ausgehend von den günstigen Erfolgen, welche Steinkopf[1]) bei der Darstellung des Kaliumsalzes der Nitroessigsäure mit wässriger 50%iger Kalilauge als Verseifungsmittel von Nitroacetamid und Nitroacetonitril erzielt hatte, wandte ich anfangs auch für die Verseifung von Nitropropionamid 50%ige Kalilauge an, jedoch ohne Erfolg. Es spaltete sich hierbei zuerst Ammoniak ab, aber beim weiteren Erhitzen trat anscheinend vollständige Zersetzung ein. Auch die Versuche, den Nitropropionsäureester und den Nitroisobernsteinsäureester mit wässriger Kalilauge zu verseifen, führten zu keinem Resultat. Beim Verseifen des letzteren entsteht anfangs in der Kälte ein weisser Niederschlag, der aus dem Kaliumsalz des Nitropropionsäureesters besteht, entstanden durch Abspaltung der einen Carboxäthylgruppe.

Als zweites Verseifungsmittel wandte ich äthylalkoholisches Kali an, welches jedoch beim Amid ebenfalls zu keinem befriedigenden Resultate führte; besser gelang aber die Verseifung des Nitropropionsäureesters mit alkoholischer Kalilauge nach mehrfachem Ausprobieren der günstigsten Koncentration, wobei ein kristallinisches Kaliumsalz erhalten wurde, welches sich jedoch nicht reinigen liess und dessen Analysenwerte infolgedessen nicht genau für die Formel eines nitropropionsauren Kaliums stimmten, dessen Eigenschaften aber — es spaltete beim Ansäuern Kohlendioxyd ab und zeigte dann die Nitrolsäurereaktion auf primäre Nitrokörper — es

[1]) Ber. 42. 2026. (1909).

sehr wahrscheinlich als ein verunreinigtes α-nitropropionsaures Kalium erscheinen liessen. In reinerem Zustande liess sich das nitropropionsaure Natrium durch Verseifen des Ammoniumsalzes des Nitropropionsäureesters mit 7 bis 8 %iger alkoholischer Natronlauge gewinnen. Auch durch Umkristallisieren konnte das Natriumsalz nicht gereinigt werden, dagegen gelang die Reinigung fast vollständig dadurch, dass das Natriumsalz in wenig Wasser gelöst und aus dieser Lösung mit Alkohol fraktioniert gefällt wurde, wobei zuerst die hauptsächliche Verunreinigung, das Natriumkarbonat, und hierauf erst das nitropropionsäure Natrium in schönen Nadeln ausfiel. Die Analyse des auf diesem Wege gereinigten Natriumsalzes stimmte fast genau mit den für die Formel berechneten Werten überein. Die Verhältnisse liegen also bei der Nitropropionsäure gerade umgekehrt wie bei der Nitroessigsäure, deren Kaliumsalz leicht erhalten werden kann, während das Natriumsalz schwer in reinem Zustande zugänglich ist[1]). Ebenso wie beim nitropropionsauren Kalium wird auch beim Natriumsalz durch salpetrige Säure Kohlendioxyd abgespalten, und es entsteht ein primärer Nitrokörper, wie durch die Nitrolsäurereaktion nachgewiesen werden konnte.

Um die α-Nitropropionsäure zu isolieren, wandte ich zunächst denselben Weg an, auf welchem Steinkopf[1]) die freie Nitroessigsäure erhalten hatte, nämlich durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die ätherische Suspension des Kaliumsalzes. Auf diese Weise konnte jedoch die α-Nitropropionsäure nicht in freiem Zustande erhalten werden, offenbar wirkt Chlorwasserstoff auf diese Nitrofettsäure rasch zersetzend ein[2]). Das Endprodukt der Einwirkung waren nur braune dickflüssige Massen, welche mit wenigen Kristallen durchsetzt waren. Sodann versuchte ich

[1]) Steinkopf, Ber. 42. 3927. (1909).

[2]) Auf Nitroessigsäure wirkt Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung unter Bildung von Chloroximidoessigsäure auch ein, doch erst im Verlauf mehrerer Wochen. Steinkopf und Jürgens, Journ. pr. Chem. (2)83. 466 (1911)

aus dem Bleisalz der Nitropropionsäure die Säure durch Schwefelwasserstoff, analog der Darstellung des freien Nitropropionamids, in Freiheit zu setzen, aber auch hierbei, wie bei der Anwendung des Silbersalzes konnte die Säure nicht gewonnen werden. Dagegen wurde das gewünschte Ziel auf folgendem Wege erreicht.

Das Silbersalz der Nitropropionsäure wurde in wenig Wasser suspendiert und mit der theoretischen Menge Salzsäure, welche nötig war, um die Nitropropionsäure in Freiheit zu setzen, unter Eiskühlung versetzt, wobei sich Chlorsilber bildete. Das ganze Gemisch wurde schnell ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Phosphorpentoxyd schnell getrocknet. Nach Abdunsten des Aethers im Vacuum hinterblieb hierbei ein weisser, kristallinischer Rückstand, welcher aus Schwefelkohlenstoff in schönen weissen Nadeln kristallisierte, die bei 61—61,5° unter langsamer Gasentwicklung schmolzen und deren Analyse mit den berechneten Werten für die gesuchte Nitropropionsäure übereinstimmte. Auf demselben Wege konnte die Säure auch aus dem Natriumsalz dargestellt werden.

Um die Konstitution der α-Nitropropionsäure sicher zu stellen, versuchte ich zuerst durch Ansäuern der wässrigen Lösung des rohen Natriumsalzes mit der entsprechenden Menge Salzsäure durch Kohlensäureabspaltung Nitroaethan zu gewinnen. In der Kälte trat hierbei keine Gasentwicklung ein, wohl aber beim Erwärmen der Lösung, gleichzeitig entwich jedoch Acetaldehyd und durch Ausäthern der Lösung konnten nur ganz geringe Mengen eines gelben Oeles, welches vielleicht Nitroaethan war, gewonnen werden. Der Acetaldehyd war jedenfalls durch Spaltung des primär gebildeten aci-Nitroaethans entstanden, wie dies auch der Fall ist, wenn man eine wässrige Lösung von Natriumnitroaethan[1]) mit verdünnten Säuren versetzt. Aus den Salzen eines Nitrokörpers kann man nur durch sehr vorsichtiges Ansäuern mit der genau berechneten Menge Salzsäure den Nitrokohlenwasserstoff durch Rückisomerisation des primär ge-

[1]) Nef, Ann. 280. 267. (1894).

bildeten aci-Nitrokohlenwasserstoffes zurückgewinnen; wird jedoch ein Ueberschuss an Säure verwendet, so tritt stets Spaltung in Acetaldehyd und Stickoxydul ein. Da nun das rohe Natriumsalz der Nitropropionsäure nicht ganz rein war, so war es schwierig, einen Ueberschuss an Säure zu vermeiden, falls nicht grosse Substanzverluste damit verknüpft sein sollten.

Dieser Weg wurde daher aufgegeben und der Beweis für die Konstitution auf einem anderen Wege erbracht. Durch Hinzufügen einer wässrigen Lösung von Phenyldiazoniumsulfat zu einer Lösung des Natriumsalzes der Nitropropionsäure wurde unter Kohlensäureabspaltung ein Körper erhalten, welcher sich sowohl dem Schmelzpunkt, wie auch der Analyse nach als identisch erwies mit dem aus Nitroaethan und Phenyldiazoniumsulfat von V. Meyer und C. Ambühl[1]) bezw. von Bamberger[2]) erhaltenen Nitroacetaldehydphenylhydrazon. Hiermit ist die Auffassung des neuen Körpers als α-Nitropropionsäure einwandfrei bewiesen. Die α-Nitropropionsäure ist ebenso, wie die Nitroessigsäure stark hygroskopisch, beim Erhitzen verpufft sie ebenfalls. Im Exsiccator aufbewahrt, hält sie sich ca. einen Monat. Die β-Nitropropionsäure unterscheidet sich von der α-Nitropropionsäure durch ihre grössere Beständigkeit. Die β-Säure kann man ohne Schaden längere Zeit auf 100° erhitzen, und sie zersetzt sich erst bei 160°, während die α-Säure sich schon bei der Temperatur ihres Schmelzpunktes 61° zersetzt. Der Schmelzpunkt der β-Nitropropionsäure liegt bei 67°, ist also höher als der der α-Säure. Aus der grösseren Beständigkeit der β-Sänre erkennt man also, dass mit der Entfernung der Nitrogruppe von der Carboxylgruppe die Wirkung der ersteren Gruppe auf die letztere abnimmt.

Erwähnen möchte ich hier noch, dass die Versuche, die α-Nitropropionsäure in die optischen Antipoden zu spalten, nicht gelungen ist. Der Grund dieses Misserfolges ist der, dass die Nitropropionsäure mit den optischaktiven Basen

[1]) V. Meyer und C. Ambühl, Ber. 8. 751. 1073. (1875).
[2]) Bamberger, Ber. 27. 156. (1894).

wie Chinin, Chinchonin, Brucin und Strichnin keine schwerlösliche Verbindung eingeht. Ich untersuchte daraufhin noch das Verhalten der Säure Aminen gegenüber, wobei eine sichtbare Reaktion nur mit einem Amin stattfand, mit dem Diaethylamin; es entsteht beim Zusammenbringen der alkoholischen Lösung der Säure mit Diaethylamin ein weisser Niederschlag, der sich jedoch nach ein paar Minuten wieder auflöst. Da die Nitropropionsäure also mit den Aminen keine schwerlösliche Verbindung eingeht und bei der grossen Zersetzlichkeit der α-Nitrofettsäure die Isolierung eines Einwirkungsproduktes nur dann Aussicht auf Erfolg bietet, wenn sich schwerlösliche Verbindungen bilden, so wurden die Versuche, die Nitropropionsäure in ihre optisch-aktiven Antipoden zu spalten, aufgegeben.

Wie das Verhalten der Nitropropionsäure zeigt, liegt ein Unterschied der primären und der sekundären Nitrogruppe auf die benachbarte Carboxylgruppe nicht vor; wie sich in dieser Hinsicht die tertiäre Nitrogruppe verhält, darüber sollte die Darstellung des einfachsten Vertreters einer tertiären α-Nitrofettsäure, der α-Nitroisobuttersäure Aufschluss geben. Die Nitroisobuttersäure glaubte Piloty[1]) schon einmal in den Händen gehabt zu haben, eine Annahme, die jedoch auf einem Irrtum beruhte. Er erhielt beim Verseifen des von ihm hergestellten Nitroisobuttersäurenitrils mit konzentrierter Salzsäure in der Hitze einige wenige Kristalle vom Schmelzpunkt 110—112°, welche er für Nitroisobuttersäure hielt, die aber jedenfalls mit dem α-Nitroisobuttersäureamid identisch waren. Den Beweis für seine Annahme konnte Piloty nicht erbringen wegen Mangels an Substanz, und wie ich im folgenden zeigen werde, ist dieser Körper auch nicht identisch mit der α-Nitroisobuttersäure. Derivate dieser Säure hatte, wie schon erwähnt, Piloty früher hergestellt und zwar das α-Nitroisobuttersäurenitril und das Nitroisobuttersäureamid. Der Weg, auf welchem er diese Körper erhielt, ist in Kürze folgender. Er ging

[1]) Piloty, Ber. 31. 1878. (1898) Ber. 34. 1863. (1901).

aus von dem Hydroxylaminoisobuttersäurenitril, welches von Miller und Plöschl[1]) sowie von Münch[2]) durch Anlagerung von wasserfreier Blausäure an Acetoxim, erhalten werden kann. Durch Oxydation des Hydroxylaminoisobuttersäurenitrils mit Chlor, erhielt Piloty das α-Nitroisobuttersäurenitril und durch dessen weitere Oxydation mit Salpetersäure das Nitroisobuttersäurenitril. Zuerst versuchte ich den letztgenannten Körper nach der Vorschrift von Piloty darzustellen; da aber einerseits die Ausbeuten, vor allen Dingen bei der Oxydation des Nitrosonitrils zum Nitronitril recht schlecht waren und andererseits die Angaben von Piloty über den präparativen Teil seiner Arbeit recht lückenhaft sind, so versuchte ich das Hydroxylaminoisobuttersäurenitril durch Permanganat in saurer Lösung zum Nitroisobuttersäurenitril zu oxydieren. Die Darstellung auf diesem Wege gelang viel glatter, und vor allen Dingen kann man auf diese Weise in einer Reaktion, ohne Isolierung des Nitrosonitrils zum Nitronitril gelangen. Die Ausbeuten sind hierbei erheblich besser, da fast keine Nebenprodukte, wie bei der Arbeitsweise von Piloty entstehen. Die Oxydation des Hydroxylaminoisobuttersäurenitrils mit Kaliumpermanganat verläuft in zwei Phasen. In der ersten Phase, die durch folgende Formel ausgedrückt ist:

$$(CH_3)_2 = C\begin{matrix}\diagup NHOH \\ \diagdown CN\end{matrix} + O = (CH_3)_2 = C\begin{matrix}\diagup NO \\ \diagdown CN\end{matrix} + H_2O$$

wird das Permanganat bis zum Manganoxydulsalz reduziert, in der zweiten Phase bei der Oxydation der Nitroso- zur Nitroverbindung:

$$(CH_3)_2 = C\begin{matrix}\diagup NO \\ \diagdown CN\end{matrix} + O = (CH_3)_2 = C\begin{matrix}\diagup NO_2 \\ \diagdown CN\end{matrix}$$

geht die Reduktion des Permanganates jedoch nur noch bis zum Braunstein, sodass man zur Berechnung der theoretischen Mengen folgende Formel zu Grunde legen muss:

$$15(CH_3)_2C\cdot NHOH\cdot CN + 16KMnO_4 + 14H_2SO_4 = 15(CH_3)_2C(NO_2)\cdot CN + 6MnSO_4 + 10MnO_2 + 8K_2SO_4 + 29H_2O.$$

[1]) Miller und Plöschl, Ber. 25. 2070. (1892).

[2]) Münch, Ber. 29. 62. (1896).

Aus dem Nitroisobuttersäurenitril versuchte ich zunächst auf dem nächstliegenden Wege der Verseifung die Säure zu gewinnen. Jedoch alle diese Versuche misslangen. Durch Verseifung mit Salzsäure in der Kälte wurde es zuerst in das Amid verwandelt, und beim Verseifen mit Salzsäure in der Wärme erhielt ich ganz geringe Mengen einer weissen, kristallinischen Substanz, welche jedoch nicht in grösserer Menge gefasst werden konnte, da die Salzsäure offenbar auf das Nitril fast vollständig zerstörend wirkt. Ich gab daher diese erfolglosen Versuche auf und behandelte das Nitril mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung unter Kühlung mit Eis und Kochsalz. Wie Steinkopf gefunden hat, liefert Trichloracetonitril [1]) und Nitroacetonitril [2]) unter diesen Bedingungen nicht die Imidoätherchlorhydrate, sondern die entsprechenden Amide, also Trichloracetamid und Nitroacetamid, indem das primär entstehende Imidoätherchlorhydrat sich trotz der tiefen Temperatur in Chlormethyl und Amid entsprechend der Gleichung spaltet:

$$CCl_3 \cdot CN + CH_3OH + HCl = (CCl_3 \cdot C\overset{NH}{\underset{O\,CH_3}{<}} \cdot HCl) = CCl_3 \cdot CONH_2 + CH_3Cl,$$

beziehungsweise

$$CH_2NO_2 \cdot CN + CH_3OH + HCl = (CH_2NO_2C\overset{NH}{\underset{O\,CH_3}{<}} \cdot HCl) = CH_2NO_2 \cdot CONH_2 + CH_3Cl.$$

Den Grund für ein derartiges Verhalten, welches die nicht substituierten Imidoätherchlorhydrate erst bei höherer Temperatur zeigen, erblickte Steinkopf in der Anwesenheit der negativen Chloratome bezw. der negativen Nitrogruppe. Danach war eigentlich zu erwarten, dass auch das Nitroisobuttersäurenitril unter diesen Umständen das entsprechende Amid liefern würde; es entstand aber in sehr guter Ausbeute das Chlorhydrat des Nitroisobutyrimidomethyläthers. Danach ist der negative Charakter der primär gebundenen Nitrogruppe

[1]) Steinkopf, Ber. 40. 1643. (1907).
[2]) Steinkopf, Ber. 42. 617. (1909).

stärker, als jener der tertiär gebundenen. Durch Zersetzung des eben genannten Imidoätherchlorhydrates mit Wasser konnte dann leicht der bisher unbekannte α-Nitroisobuttersäuremethylester nach folgender Reaktionsgleichung gewonnen werden:

$$(CH_3)_2 : C(NO_2) \cdot C \begin{matrix} \diagup\!\!\!\!\diagup NH \\ \diagdown O\,CH_3 \end{matrix} \cdot HCl + H_2O = NH_4Cl + (CH_3)_2 : C(NO_2) \cdot COOCH_3.$$

Man trägt den salzsauern Imidoäther einfach in Wasser ein, wobei er sich dann sofort in der angegebenen Weise zersetzt. Der Nitroisobuttersäuremethylester ist ein farbloses Oel, das sich unter vermindertem Druck unzersetzt destillieren lässt. Durch Einwirkung von konzentriertem, wässrigen Ammoniak auf den Ester bildet sich das von Piloty aus dem Nitroisobuttersäurenitril dargestellte Nitroisobuttersäureamid vom Schmelzpunkt 117—119°.

Nach der erfolgreichen Darstellung des Nitroisobuttersäuremethylesters versuchte ich nun diesen zu verseifen, um die freie Nitroisobuttersäure zu gewinnen. Nach den Erfahrungen, welche Steinkopf an der Nitroessigsäure und ich an der Nitropropionsäure gemacht hatten, war es das Nächstliegende, alkalische Verseifungsmittel anzuwenden. Zunächst wurde der Nitroisobuttersäuremethylester mit alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei schied sich ein weisslicher, voluminöser Niederschlag ab, welchen ich anfangs für das Natriumsalz der Nitroisobuttersäure hielt. Der Niederschlag war organischer Natur, jedoch stark verunreinigt mit Natriumkarbonat; er gab beim Behandeln mit salpetriger Säure schwach Bläufärbung, die Pseudonitrolreaktion. Diese eben genannte Reaktion zeigte also, dass in dem Niederschlag sich ein Nitrokörper befand; beim Erhitzen verpuffte die Substanz schwach. Ich versuchte nun aus diesem Niederschlage analog der Gewinnung der Nitropropionsäure die Säure durch Ansäuern der Lösung in Freiheit zu setzen. Hierbei färbte sich die Flüssigkeit blau und nach Abdunsten des ätherischen Auszuges hinterblieb nur wenig

von einem stechend riechenden, gelblichen Oele, welches ich wegen der geringen Mengen nicht weiter untersuchen konnte. Auch durch Variieren der Konzentration der Natronlauge und der Temperatur, sowie durch Ersatz der Natronlauge durch wässrige oder alkoholische Kalilauge und Barytwasser konnte kein günstigeres Resultat erzielt werden. Alle diese alkalischen Verseifungsmittel wirkten jedenfalls vollständig zersetzend auf die Nitroisobuttersäure ein, eine Eigenschaft, die sich aus der späteren Kenntnis der Eigenschaften dieser Säure leicht erklären lässt. Auch die Verseifung mit verdünnten Säuren oder konzentrierter Salzsäure in der Hitze führte nicht zum Ziel. Ich liess darauf eine kleine Probe des Esters mit konzentrierter Salzsäure in einem geschlossenen Gefässe stehen. Der Ester zeigte anfangs keine Veränderung, erst nach 2 Wochen zeigte sich in der Flüssigkeit die Bildung von Kristallen, welche ausgehend von der Berührungsfläche des Esters mit der Salzsäure ganz allmählich weiter wuchsen. Um die Reaktion zu beschleunigen, wurde eine zweite Probe acht Tage lang mit konzentrierter Salzsäure geschüttelt, darauf die untere wässrig-salzsaure Schicht abgehebert und schnell mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum hinterblieb ein kristallinischer weisser Rückstand, die gesuchte Nitroisobuttersäure. Um den Ester auf diese Weise vollständig zu verseifen, sind ungefähr 4—5 Wochen nötig; schneller, nämlich in 8—10 Tagen, gelingt die Verseifung, wenn man die konzentrierte Salzsäure bei der Temperatur einer Eis- und Kochsalzmischung mit Salzsäure sättigt. Im letzteren Falle erhält man die Säure in dicken, prismatischen Kristallen vom Schmelzpunkt 93—94°; in ganz reiner Form wird die Säure nach der ersten Methode durch Verseifen mit gewöhnlicher, konzentrierter Salzsäure erhalten; die auf die eben genannte Art gewonnene Säure zeigt den Schmelzpunkt 95° unter Gasentwicklung und Blaufärbung.

Dass die vorliegende Substanz wirklich die gesuchte α-Nitroisobuttersäure ist, ergab sich einerseits aus der Analyse, andererseits durch die Ueberführung in das Propylpseudo-

nitrol. Die Säure selbst konnte nicht in das Pseudonitrol übergeführt werden, leichter das Ammoniumsalz der Säure, welches durch Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung der Säure als weisser kristallinischer Niederschlag ausfällt. Bei der Behandlung dieses Ammoniumsalzes mit salpetriger Säure wird Kohlensäure abgespalten und das Propylpseudonitrol fällt aus. Der Schmelzpunkt des dabei gewonnenen Pseudonitrols stimmte mit dem von V. Meyer angegebenen überein, womit die Konstitution der α-Nitroisobuttersäure bewiesen war.

Bei sehr vorsichtigem Arbeiten lässt sich die Nitroisobuttersäure aus Schwefelkohlenstoff umkristallisieren, allerdings unter bedeutenden Verlusten. Erwärmt man nur ein wenig zu stark, so zersetzt sie sich vollständig unter Blaufärbung der Flüssigkeit. Wenn man diese blaue Lösung verdunsten lässt, so hinterbleibt ein gelbliches Oel, das mit wenig Kristallen durchsetzt ist. Hygroskopisch ist die Säure nicht, sie löst sich ziemlich leicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Methylalkohol und Aether, sehr wenig in kaltem Schwefelkohlenstoff, etwas leichter in heissem. Beim Erhitzen verpufft die Nitroisobuttersäure ebenso, wie die Nitroessigsäure und Nitropropionsäure.

Wenn man die Schmelzpunkte der drei nun bekannten α-Nitrofettsäuren vergleicht mit denen der entsprechenden Fettsäuren bezw. deren Monobromderivaten, so ist der hohe Schmelzpunkt der Nitroisobuttersäure etwas auffallend, denn von den nicht substituierten Säuren — Essigsäure, Propionsäure, Isobuttersäure — hat die letztere den tiefsten Schmelzpunkt; von den entsprechenden α-bromierten Säuren schmilzt die α-Bromisobuttersäure allerdings höher als die Brompropionsäure, aber immer noch tiefer als die Bromessigsäure. Von den drei α-nitrosubstituierten Säuren schmilzt dagegen die α-Nitroisobuttersäure am höchsten. Die Schmelzpunkte dieser Säuren sind folgende:

Essigsäure + 16, 7°, Bromessigsäure 50—51°, Nitroessigsäure 88—89°. Propionsäure — 36, 5°, Brompropionsäure 24, 5°, Nitropropionsäure 61, 5°. Isobuttersäure — 79°, Bromisobuttersäure 48°, Nitroisobuttersäure 95°.

Beim Vergleich der drei bekannten α-Nitrofettsäuren findet man zwischen den einzelnen folgende Unterschiede. Die Nitroessigsäure und die Nitropropionsäure sind im Gegensatz zur Nitroisobuttersäure stark hygroskopisch. Gegen Mineralsäuren sind die Nitroessigsäure und die Nitropropionsäure recht empfindlich, während die Nitroisobuttersäure gegen Mineralsäuren viel beständiger und gegen konzentrierte Salzsäure fast ganz unempfindlich ist; eine Probe der Nitroisobuttersäure wurde vier Monate lang mit konzentrierter Salzsäure stehen gelassen, die Flüssigkeit wurde hierbei zwar etwas gelblich, jedoch konnte aus ihr die Säure wieder in reinem Zustande gewonnen werden. Gegen Alkalien verhalten sich diese Säuren gerade umgekehrt: von der Nitroessigsäure und Nitropropionsäure ist das Kaliumsalz bezw. das Natriumsalz ganz beständig, während das Kaliumsalz und Natriumsalz der Nitroisobuttersäure in reinem Zustande gar nicht erhältlich sind und das Ammoniumsalz nur äusserst unbeständig ist. Dieses Verhalten kann man dahin deuten, dass einerseits die Hygroskopizität, andererseits das verschiedene Verhalten Alkalien gegenüber bedingt ist durch die Anwesenheit bezw. durch die Abwesenheit eines verfügbaren Wasserstoffatoms an dem Kohlenstoffatom, an welchem die Nitrogruppe haftet. Wie schon öfters erwähnt, zeigt die Nitrogruppe eine ausgesprochene Neigung, sich bei Gegenwart von Alkalien in die aci-Form umzulagern und Salze zu bilden. Diese Salzbildung kann bei der Nitroessigsäure und α-Nitropropionsäure, in denen die Nitrogruppe primär und sekundär gebunden ist, ungehindert vor sich gehen, bei der α-Nitroisobuttersäure dagegen ist die Nitrogruppe tertiär gebunden, also kein verfügbares Wasserstoffatom mehr vorhanden. Da nun die Carboxylgruppe neben einer α-ständigen Nitrogruppe schon an und für sich locker gebunden ist, so kann man leicht verstehen, dass die Carboxylgruppe der Nitroisobuttersäure bei Gegenwart von Alkalien abgespalten werden muss, um der Neigung der Nitrogruppe zur Salzbildung Möglichkeit zu geben. Bringt man daher den Ester der Nitroisobuttersäure mit Alkalien zusammen, so muss die

Carboxäthylgruppe abgespalten werden, damit die Nitrogruppe in die isomere Isonitrogruppe übergehen kann; aus diesem Grunde ist es leicht ersichtlich, warum die Versuche, den Nitroisobuttersäuremethylester durch Alkalien zu verseifen, nicht gelangen.

Erwähnen möchte ich noch, dass die Nitroisobuttersäure sich in vollkommen trockenem Zustand im evakuierten Exsiccator einige Zeit hält, und dass sie schliesslich unter Gasentwicklung zu einem blauen Oele zerfliesst, welches mit farblosen, blau schmelzenden Kristallen vermischt ist. Gleichzeitig tritt Entwicklung von salpetriger Säure auf. Ebenso entsteht beim Schmelzen der Nitroisobuttersäure unter Gasentwicklung zunächst ein farbloses Oel, welches sich beim weiteren Erhitzen plötzlich blau färbt, um dann zu einem weissen festen Körper zu erstarren, der beim Erhitzen nicht mehr schmilzt, sondern verkohlt. Die Natur dieses blauen Oeles haben Steinkopf und Hug[1]) zu identifizieren versucht; es gibt in schöner Weise die Liebermannsche Reaktion, woraus hervorgeht, dass der blaue Körper eine echte Nitrosoverbindung ist. Auch beim Erhitzen der Säure mit Wasser färbt sich die Lösung unter Gasentwicklung blau, und das entweichende Gas zeigt den für viele Nitrosokörper typischen stechenden Geruch; dabei scheidet sich gleichzeitig eine kleine Menge einer festen, in Wasser sehr schwer löslichen Substanz aus.

Das einfachste wäre mit Piloty[2]), welcher irrtümlicherweise schon früher glaubte, Nitroisobuttersäure in Händen gehabt zu haben, anzunehmen, dass die Säure sich in Kohlendioxyd und sekundäres aci-Nitropropan und dieses wieder in Aceton und Nitrosyl spaltet. Unter Addition des Nitrosyls an das Aceton würde sich dann ein Nitrosoalkohol bilden können, entsprechend der Gleichung:

$$(CH_3)_2 : CO + >N \cdot OH = (CH_3)_2 : C(NO) \cdot OH.$$

Indessen würde sich dieser Nitrosoalkohol wahrscheinlich leicht in Acetoxim umlagern; letzteres nachzuweisen gelang jedoch Steinkopf und Hug bisher nicht.

[1]) Ber. 44. 2893. (1911).

[2]) Ber. 34. 1863. (1901).

Experimenteller Teil.

I. Nitropropionsäure.

Nitromalonsäureester.

Der Ester wurde nach der Vorschrift von Franchimont[1]) hergestellt durch langsames Hinzutropfenlassen von 50 gr Malonsäureester zu 150 gr rauchender Salpetersäure bei einer Temperatur zwischen 20 und 30°. Nach einstündigem Stehen wurde das Nitrierungsgemisch in Wasser gegossen, und das abgeschiedene grünliche Oel in Aether aufgenommen.

Sdp. 126° 10,5 mm.

Das Kaliumsalz des Nitromalonsäureesters wurde hergestellt durch Eintragen von pulverisiertem Kaliumkarbonat in die ätherische Lösung des Esters und darauffolgendes Umkristallisieren aus Alkohol, woraus es in grossen, gelben Kristallen auskristallisiert.

Smp. 153—154°.

Das Ammoniumsalz wurde hergestellt durch Einleiten von trockenem Ammoniak in die ätherische Lösung des Nitromalonesters, woraus es als gelber Niederschlag ausfällt.

Nitroisobernsteinsäureester.

1. Methode von Purdie[2]) und Lander[3]).

Durch die berechnete Menge verdünnter Schwefelsäure wurde der freie Nitromalonester aus dem Kaliumsalz (20 gr)

[1]) Comp. rend. 132, 1052 (1901).

[2]) Journ. chem. soc. 75. 157. (1899).

[3]) Journ. chem. soc. 76. 729. (1900).

in Freiheit gesetzt. Nach längerem Trocknen der ätherischen Lösung des Esters mit Calciumchlorid wurden 28,4 gr Methyljodid hinzugefügt und in die Lösung allmählich 26,4 gr trockenes Silberoxyd eingetragen. Die Reaktion tritt unter Wärmeentwicklung und Abscheidung von Jodsilber ein und wird durch 6—7 stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade beendigt. Nach Trennung der ätherischen Lösung von Jodsilber und Abdestillieren des Aethers wurde das erhaltene Oel im Vacuum destilliert, wobei 2 Hauptfraktionen erhalten wurden.

Es wurden 4 Fraktionen aufgefangen:

1. 110—120°/11 mm
2. 120—140°/10,5 mm (Ausbeute 3 gr)
3. 140—160°/10,5 mm
4. 160—161°/10,5 mm (Ausbeute 4 gr).

Die Fraktion 120—140° wurde nochmals im Vacuum rektifiziert, wobei der grösste Anteil, der Nitroisobernsteinsäureester, bei 121—122°/10 mm überging. Die Analyse ergab folgende Werte:

Sbst. 0,1910 gr: 11,4 ccm N (20°, 739 mm) $C_8H_{13}O_6N$
Ber.: N 6,59. Gef.: N 6,72.

Der bei 160—161°/10,5 mm übergegangene Anteil bestand aus Isonitrosomalonester.

Versuche, die Ausbeuten durch einen grösseren Ueberschuss von Jodmethyl oder durch längeres oder kürzeres Erhitzen zu verbessern, führten zu keinem Resultat.

2. Methode von Ulpiani[1]).

a) 5 gr Ammoniumsalz des Nitromalonsäureesters wurden mit 7 gr Jodmethyl in einer Mischung von 2 Teilen Wasser und einem Teil Alkohol 5 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, sodann mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung, um unveränderten Nitromalonsäureester zu entfernen mit ammoniakalischem Wasser mehrmals durchgewaschen.

[1]) Att. R. Accad. 12. I. 439. (1903).

Nach dem Verdunsten des Aethers wurde das zurückgebliebene Oel im Vacuum destilliert.

Sdp. 120—122°/11 mm.

Das erhaltene Produkt war nicht farblos und unrein. Die Ausbeute war ganz gering.

b) 4 gr Ammoniumsalz wurden mit 4 gr Jodmethyl 3 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt. Das hierbei abgeschiedene Jod wurde durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Natriumthiosulfat entfernt und die Lösung dann wie vorher behandelt.

Sdp. 121—123°/12 mm.

Die Ausbeute hierbei war auch nicht grösser, als beim Versuch a).

3. Neue Methode durch Nitrieren des Isobernsteinsäureesters.

Der hierzu erforderliche Isobernsteinsäureester wurde auf folgende Weise erhalten: 16 gr Malonsäureester wurden zu einer Natriumalkoholatlösung von 2,3 gr Natrium in 25 gr abs. Alkohol langsam hinzugefügt und hierauf mit 18 gr Jodmethyl so lange am Rückflusskühler erhitzt, bis die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagierte. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand mit Wasser versetzt, das ausgeschiedene Oel in Aether aufgenommen, getrocknet und rektifiziert.

Sdp. 194°.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Sbst.: 0,1223 gr: 0,2482 gr CO_2; 0,0894 gr H_2O. $C_8H_{14}O_4$.
Ber.: C 55,14; H 8,10. Gef.: C 55,34; H 8,18.

Es wurden eine Reihe modifizierter Nitrierungsversuche mit dem Isobernsteinsäureester vorgenommen, um die günstigsten Bedingungen zur Erzielung einer guten Ausbeute festzustellen:

1. Zu 24 gr rauchender Salpetersäure wurden allmählich 8 gr Ester aus einem Tropftrichter bei 20—30° hinzugefügt

und hierauf zur Beendigung der Reaktion 1 Stunde stehen gelassen. Das Gemisch wurde dann in kaltes Wasser gegossen, die Lösung ausgeäthert, die ätherische Lösung zur Entferung von Salpetersäure mit fester Soda geschüttelt und mit Chlorcalcium getrocknet.

Die Ausbeute des bei 120—122/11 mm übergehenden Anteils bei der Destillation im Vacuum war ganz gering.

2. 10 gr Isobernsteinsäureester wurden mit einem Gemisch von 10 gr rauchender Salpetersäure und 16 gr Essigsäureanhydrid bei 20—30° nitriert und wie vorher weiter behandelt, nur blieb das Gemisch nach beendigten Zutropfen 2 Stunden lang stehen.

Sdp. 121—122°/12 mm Ausbeute: 3 gr.

3. 10 gr Isobernsteinsäureester wurden mit einem Gemisch von 20 gr rauchender Salpetersäure und 16 gr Essigsäureanhydrid bei 40—50° nitriert und dann das Gemisch 14 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

Sdp. 121—122°/12 mm Ausbeute: 6 gr.

4. Dieselbe Versuchsanordnung wie vorher, nur mit der Aenderung, dass das Nitrierungsgemisch solange in einem Wasserbade von 47° erwärmt wurde, bis seine Temperatur nicht mehr über die des Bades stieg.

Spd. 120—122°/11 mm Ausbeute: 7 gr.

5. Zu einer auf 40—50° erwärmten Mischung von 100 gr rauchender Salpetersäure und 80 gr Essigsäureanhydrid wurden tropfenweise 50 gr Isobernsteinsäureester gegeben. Nur im Anfang ist ein Erwärmen des Nitrierungsgemisches nötig; ist die Reaktion dann eingetreten, so entfernt man das Wasserbad und die Temperatur steigt von selbst. Ist sie bis 50° gestiegen, so kühlt man schnell durch Eis auf 40° ab, lässt dann wieder bis 50° steigen und so fort, bis der Isobernsteinsäureester vollständig eingetragen ist. Hierauf lässt man bei Zimmertemperatur so lange stehen, bis die Temperatur nicht mehr freiwillig über 50° steigt. Das

Gemisch wird dann in ungefähr 2 Liter kaltes Wasser gegossen, wobei sich ein grünliches Oel am Boden des Gefässes ansammelt. Um etwa noch vorhandenes Essigsäureanhydrid zu zersetzen, lässt man noch einige Zeit stehen und äthert dann aus. Der ätherische Auszug wird mehrmals mit schwach ammoniakalischem Wasser zur Entfernung von Säure ausgewaschen und zuletzt mit reinem Wasser. Nach dem Troknen der ätherischen Lösung mit entwässertem Natriumsulfat und Abdestillieren des Aethers wird das zurückbleibende Oel im Vacuum destilliert. Man fängt zunächst in zwei Fraktionen auf, die erste bis 110°/11 mm, die zweite von 111—125°/11 mm. Letztere Fraktion wird dann ein zweites Mal im Vacuum destilliert, wobei der grösste Anteil, welcher aus reinem Nitroisobernsteinsäureester besteht, zwischen 121—122°/11 mm übergeht. Aus 50 gr Isobernsteinsäureester erhält man 27—30 gr Nitroisobernsteinsäureester (theoretisch 62 gr); jedoch kann man die Ausbeute noch dadurch erhöhen, dass man die Vorläufe der ersten Destillation bis 110° und der zweiten bis 120° nochmals auf dieselbe Weise nitriert. Diese Vorläufe bestehen zum grössten Teil aus noch nicht in Reaktion getretenem Isobernsteinsäureester, welcher durch etwas mitgebildete Nitrosoverbindung verunreinigt ist. Aus 50 gr der Vorläufe erhält man auf diese Weise nochmals 20 gr Nitroisobernsteinsäureester. Wiederholt man diese Operation mehrmals, so kann man auf diesem Wege zu sehr guten, nach den anderen Methoden nicht zu erhaltenden Ausbeuten an Nitroisobernsteinsäureester gelangen.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Sbst. 0,1430 gr: 0,2265 gr CO_2; 0,0763 gr H_2O;
0,1797 gr: 0,2847 gr CO_2; 0,0977 gr H_2O;
0,2311 gr; 14,8 cm NN (20°, 747 mm) $C_8H_{13}O_6N$

Ber.: C 43,84; H 5,97; N 6,39.

Gef.: C 43,20; H 5,93; N 7,2.
C 43,20; H 6,04;

Ammoniumsalz des α-Nitropropionsäureesters.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C{=}NOONH_4 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

10 gr Nitroisobernsteinsäureester werden mit 50 gr bei 0° gesättigtem, alkoholischem Ammoniak versetzt. Nach kurzem Stehen scheidet sich das Ammoniumsalz als voluminöser Niederschlag ab, welcher abfiltriert, mit Aether ausgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert wird.

Smp. 119° (unter Zersetzung).

α-Nitropropionsäureester.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHNO_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

Der Ester selbst wird aus dem nicht umkristallisierten Ammoniumsalz durch die berechnete Menge Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, das abgeschiedene Oel in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Aethers wird im Vacuum rektifiziert.

Sdp. 80,5°/10,5 mm.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Sbst.: 0,1705 gr: 14 ccm N (17°,760 mm)
0,1935 gr: 16,2 ccm N (17,5°, 757 mm).

$C_5H_9O_4N$

Ber.: N 9,54. Get.: N 9,62, 9,61.

Ammonium-aci-α-nitropropionsäureamid.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C{=}NOONH_4 \\ | \\ CONH_2 \end{array}$$

4 gr Nitropropionsäureester werden mit 40 gr alkoholischem Ammoniak im Einschmelzrohr 2 Stunden auf 100°

erhitzt. Aus der nach dem Erhitzen klaren Flüssigkeit wird durch viel Aether das Ammoniumsalz des Amids gefällt.

Rohausbeute: 3,5 gr.

Zur weiteren Reinigung wird das Salz zweimal in Alkohol wieder aufgelöst und mit Aether gefällt. Der Schmelzpunkt ist dann konstant 127—128°.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Sbst.: 0,1030 gr: 27,7 ccm N(18°, 769 mm).

$C_3H_6O_3N_2$

Ber.: N 31,11. Gef.: N 31,45.

α-Nitropropionsäureamid.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHNO_2 \\ | \\ CONH_2 \end{array}$$

Das Ammoniumsalz des Amids wird in Wasser aufgelöst und durch Bleiacetat das Bleisalz des Amids ausgefällt. Durch Reiben der Wände des Gefässes mit einem Glasstabe wird die Fällung beschleunigt. Das Bleisalz fällt als ein weisser Niederschlag aus. In Alkohol und Aether ist es unlöslich. Nach dem Trocknen im evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure wird es fein pulverisiert und in trockenem Aether suspendiert. In diese ätherische Suspension wird Schwefelwasserstoff, welcher durch Ueberleiten über eine längere Schicht von Phosphorpentoxyd getrocknet wird, unter Eiskühlung bis zur Sättigung eingeleitet, sodann wird filtriert, und die ätherische Lösung im Vacuum abgedunstet. Der Filterrückstand wird wieder in Aether aufgeschlämmt, wieder mit Schwefelwasserstoff behandelt und dies sooft wiederholt, bis nach Abdunsten des Aethers kein fester Rückstand mehr zurückbleibt. Das so erhaltene Amid ist weiss und analysenrein.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Sbst.: 0,1401 gr: 0,1578 gr CO_2; 0,0689 gr H_2O;
0,1430 gr: 29,4 ccm N(17°, 753 mm).

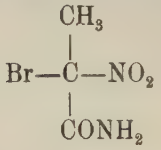
$C_3H_6O_3N_2$.

Ber.: C 30,51; H 5,09; N 23,73.
Gef.: C 30,72; H 5,46; N 23,62.

Schmelzpunkt des Rohproduktes: 68—69°.

Aus Chloroform oder Aether kann das Amid umkristallisiert und in feinen weissen Nadeln erhalten werden. Dabei bleibt der Schmelzpunkt der gleiche, wie der des Rohproduktes.

α-Nitro-α-brom-propionsäureamid.

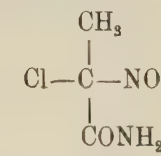


Zur Lösung von 3 gr Ammonium-aci-nitropropionamid in wenig Wasser wurden unter Eiskühlung 1,7 gr Brom allmählich hinzugefügt; das Brom wird momentan entfärbt, und ein weisser Niederschlag (2,6 gr) fällt aus, welcher, aus heissem Wasser umkristallisiert, den Schmelzpunkt 89° zeigt. In Alkohol, Aceton und heissem Wasser ist das Produkt leicht löslich, in Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform unlöslich.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Sbst.: 0,1148 gr; 0,1084 AgBr.
$C_3H_5O_3N_2Br$.
Ber.: Br 40,61. Gef.: Br 40,19.

α-Nitro α-chlor-propionsäureamid.



Dieser Körper fällt beim Einleiten eines Chlorstromes in die eisgekühlte, wässrige Lösung des Ammonium-aci-nitropropionamids als weisser Körper aus, der nach dem Umkristallisieren aus Wasser glänzende, weisse Blättchen vom

Schmelzpunkt 82° darstellt. Die Löslichkeit ist die gleiche, wie die des Bromderivates.

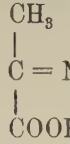
Die Analyse ergab folgende Werte:

Sbst.: 0,1155 gr: 0,1103 gr AgCl

$C_3H_5O_3N_2Cl$

Ber.: Cl 23,28. Gef.: Cl 23,62.

Neutrales α-nitropropionsaures Kalium.



5 gr des Ammoniumsalzes des Nitropropionsäureesters werden mit 50 gr 20% igem äthylalkoholischen Kali eine Viertelstunde lang am Rückflusskühler gekocht und hierauf der ausgefallene Niederschlag rasch heiss abgesaugt. Ein Teil des Kaliumsalzes kristallisiert aus dem Filtrat in langen Nadeln aus, der grössere Teil bleibt auf dem Filter zurück, stark verunreinigt durch Kaliumkarbonat. Der Filterrückstand wird mehrmals mit Alkohol ausgewaschen.

Rohausbeute an Filterrückstand: 4 gr.

Eine Analyse des aus dem Filtrate auskristallisierten Kaliumsalzes ergab zuwenig Stickstoff und Kalium, vielleicht enthält das Salz Kristallalkohol, welcher im Vacuum nur schwer zu entfernen ist. Die Analyse ergab folgende Werte:

Sbst.: 0,1131 gr: 5,4 ccm N (18°, 748 mm)

0,1289 gr: 0,1067 K_2SO_4.

$C_3H_3O_4NK_2 \cdot C_2H_5OH$

Ber.: N 5,81; K 32,37;

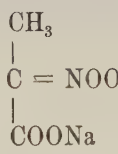
(reines CH_3C: (NOOK).COOK, N 7, 18, K 40,0)

Gef.: N 5, 43; K 35, 36.

Das Kaliumsalz ist leicht in Wasser löslich, in allen anderen Lösungsmitteln unlöslich. Beim Versuch, es aus Alkohol oder konzentriertem alkoholischem Kali umzukristallisieren, kristallisiert nur Kaliumkarbonat aus, entstanden durch Zersetzung des Kaliumsalzes. In der Flamme verpufft es. Durch Bleiacetat wird aus der wässrigen Lösung des

Kaliumsalzes ein weisser Niederschlag gefällt, der sich nur schwer filtrieren lässt. Ebenso entsteht durch Fällen mit Silbernitrat das Silbersalz als weisser Niederschlag, welcher sich jedoch bald am Licht schwärzt. Beide Salze der Nitropropionsäure verpuffen stark beim Erhitzen.

Neutrales α-nitropropionsaures Natrium.



5 gr des Ammoniumsalzes des Esters werden 20—25 Minuten lang mit 40 ccm 8% iger alkoholischer Natronlauge am Rückflusskühler gekocht und heiss filtriert. Der Rückstand besteht aus fast reinem Natriumsalz. Zur Reinigung des Produktes wird es in sehr wenig Wasser aufgelöst und mit Alkohol (ca. 25—30 fache Menge der Lösung) ausgefällt. Zuerst fällt Natriumkarbonat aus, das sich an den Wänden des Gefässes festsetzt. Das Natriumsalz kristallisiert erst nach einiger Zeit in langen Nadeln aus. Absolut rein war dieses auskristallisierte Natriumsalz auch noch nicht. Direkt lässt sich das Salz ebenso wie das Kaliumsalz nicht umkristallisieren, da es sich beim Erwärmen zersetzt. Es ist nur in Wasser löslich, in anderen Lösungsmitteln unlöslich.

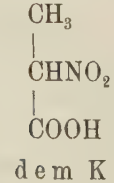
Die Analyse ergab folgende Werte:

Sbst.: 0,1280 gr; 0,1142 gr, Na_2SO_4

$C_3H_3O_4NNa_2$

Ber.: Na 28,22. Gef.: Na 28,91.

α-Nitropropionsäure.



1. Aus dem Kaliumsalz.

In die durch Kältemischung gekühlte, trockene ätherische Suspension des kristallinischen Kaliumsalzes wird trockenes

Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, sodann filtriert und der Aether im Vacuum über Schwefelsäure abgedunstet. Der Filterrückstand wird auf dieselbe Art mehrmals behandelt. Die letzten Reste von Chlorwasserstoff sind nur dadurch zu entfernen, dass man eine Schale mit festem Kali in den Exsiccator hineinstellt. Nach der Entfernung des Aethers bleibt eine dunkelbraune, zähflüssige Masse zurück, in der erst nach tagelangem Evacuieren Kristalle entstehen. Man trennt die Nadeln von dem braunen Oel durch Abpressen auf Ton. Die Ausbeute auf diesem Weg ist eine ganz geringe.

2. Aus dem Silbersalz.

Das Silbersalz der Säure wird fein pulverisiert, in wenig Wasser suspendiert und unter Eiskühlung die berechnete Menge $\frac{n}{1}$ Salzsäure unter Umschütteln hinzugefügt. Hierauf wird die Flüssigkeit schnell ausgeäthert, der ätherische Auszug mit Phosphorpentoxyd getrocknet, und der Aether im Vacuum abgedunstet. Durch sehr vorsichtiges Umkristallisieren des Rohproduktes aus Schwefelkohlenstoff kann die Säure in Form von langen weissen Nadeln erhalten werden.

Ausbeute: Aus 1,5 gr Silbersalz 0,4 gr Säure.

In Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform ist die Säure leicht löslich, ebenso in heissem Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Sbst.: 0,0827 gr: 0,0922 gr CO_2; 0,0353 gr H_2O
0,1211 gr: 12,4 ccm N (18°,757 mm).

$C_3H_5O_4N$

Ber.: C 30,26; H 4,20; N 11,77
Gef.: C 30,40; H 4,75; N 11,78.

3. Aus dem Natriumsalz.

3 gr Natriumsalz werden in wenig Wasser aufgelöst, die Lösung mit viel Aether überschichtet, und das ganze in eine Kältemischung gestellt. Unter Umschütteln lässt

man die berechnete Menge $\frac{n}{1}$ Salzsäure hinzufliessen und schüttelt beide Schichten gut durcheinander. Die Weiterbehandlung ist dieselbe, wie bei der Darstellung aus dem Silbersalz. Die Analyse ergab folgende Werte:

Sbst.: 0,2260 gr: 0,2494 gr CO_2; 0,0870 gr H_2O

$C_3H_5O_4N$

Ber.: C 30,26; H 4,20. Gef.: C 30,09; H 4,28.

Schmelzpunkt: 61—61,5° (unter Gasentwicklung).

Ausbeute 1,1 gr.

Nitroacetaldehydphenylhydrazon.

$$CH_3 \cdot C \begin{matrix} = NNHC_6H_5 : \\ < NO_2 \end{matrix}$$

Zu einer nicht zu verdünnten, wässrigen Lösung vom Natriumsalz der Nitropropionsäure wird eine Phenyldiazoniumsulfatlösung so lange hinzugegeben, als noch unter Gasentwicklung ein gelber, voluminöser Niederschlag ausfällt. Das Produkt wird durch Umkristallisieren aus Alkohol in goldgelben Blättchen erhalten.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Sbst.: 0,1211 gr: 25 ccm N (18°, 744 mm).

$C_8H_9O_2N_3$

Ber.: N 23,46. Gef.: 23,33.

Smp.: 136,5° (In der Literatur angegeben 136—137°).

II. α-Nitroisobuttersäure.

Aeetoxim[1]).

Eine wässerige Lösung von 46 gr salzsaurem Hydroxilamin wurde mit der genau aequivalenten Menge 10%iger Sodalösung versetzt, sodann mit Aceton (35 gr) vermischt und hierauf 24 Stunden stehen gelassen. Dann wurde die Lösung mit Kochsalz gesättigt und mit Aether ausgeschüttelt,

[1]) V. Meyer, Ber. 15. 1324.

die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und darauf der Aether abdestilliert. Das zurückbleibende Oxim erstarrte zu weissen Kristallen.

Smp.: 59—60°. Sdp.: 135°.

Darstellung wasserfreier Blausäure.

100 gr haselnussgrosse Stücke 96—98 %igem Cyankalium wurden in einen geräumigen Kolben gebracht, der mit Tropftrichter und Entbindungsrohr versehen ist, letzteres führt zu 3 U-Röhren, von denen die erste grosse Stücke geschmolzenes Chlorcalcium enthält, die anderen beiden gekörntes Chlorcalcium enthalten; diese sind durch ein Schlangenrohr, welches gekühlt werden kann, mit einer Vorlage von der Form, wie Steinkopf sie angegeben hat[1]), verbunden. Die Vorlage steht mit dem Abzug in Verbindung. Die drei U-Röhren werden mit Wasser von 35° umgeben, das Schlangenrohr durch Alkohol und feste Kohlensäure auf 10° und die Vorlage auf 30° abgekühlt. Man saugt durch die ganze Apparatur zum Entfernen geringer Spuren von Feuchtigkeit einen trockenen Luftstrom und lässt, wenn der Alkohol und das Wasser die erforderlichen Temperaturen haben, eine Mischung von 100 ccm conc. Schwefelsäure und 100 ccm Wasser auf das Cyankali tropfen und zwar so schnell, dass pro Sekunde ein Tropfen Blausäure in die Vorlage fällt. Bei jedem Tropfen Schwefelsäure tritt heftiges Aufschäumen und Wärmeentwicklung ein. Gegen Ende der Operation treibt man den Rest der Blausäure durch Erwärmen bis zum gelinden Sieden über. In der Vorlage erstarrt die Blausäure zu weissen feinen Nadeln.

Hydroxilaminoisobuttersäurenitril[2]).

$$(CH_3)_2 : C \begin{matrix} NHOH \\ CN. \end{matrix}$$

35 gr Acetoxim und 20 gr wasserfreie Blausäure wurden 6 Tage lang stehen gelassen. Das Oxim löste sich in der

[1]) Chem. Zeit 1910. 1319.

[2]) Münch, Ber. 35. 2070.

Blausäure auf und allmählich schieden sich mehrere grosse Tafeln aus, während die Flüssigkeit sich durch Zersetzung der überschüssigen Blausäure dunkelbraun färbte. Da diese Zersetzungsprodukte das Hydroxylaminoisobuttersäurenitril stark verunreinigten und dessen reine Gewinnung erschwerten, wurde bei späteren Versuchen das Reaktionsgemisch nur so lange stehen gelassen, bis die Flüssigkeit anfängt, sich dunkel zu färben; dies trat nach 3—4 Tagen ein. Nach dieser Zeit wurde die überschüssige Blausäure abgesaugt und der Rückstand zur Entfernung von unverändertem Oxim mit tief siedendem Petroläther ausgezogen. Die Hydroxylaminoverbindung wurde hierauf in Aether aufgenommen und durch Abdunsten des Aethers im Vacuum gewonnen.

Ausbeute: 9 gr.

Das Rohprodukt wurde zur Weiterverarbeitung nicht weiter gereinigt.

Nitrosoisobuttersäurenitril [1]).

$$(CH_3)_2:C<^{NO}_{CN.}$$

Das Hydroxylaminoisobuttersäurenitril wurde in der 10fachen Menge Wasser aufgelöst und bei 0° in diese Lösung Chlorgas eingeleitet, bis nach heftigem Umschütteln der Flüssigkeit ein Geruch von Chlor bemerkbar wurde; die Flüssigkeit färbte sich blau, Oeltropfen schieden sich ab, welche sich zusammenballten und erstarrten. Das blaue Rohprodukt wurde abfiltriert und auf Ton gepresst, wobei die Kristalle fast farblos wurden.

Nitroisobuttersäurenitril.

$$(CH_3)_2:C<^{NO_2}_{CN.}$$

Nach der Vorschrift von Piloty [2]) wnrde das Nitrosoisobuttersäurenitril mit conc. Salpetersäure oxydiert. Da Piloty

---

[1]) Piloty, Ber. 34. 1864. (1901.)

[2]) Ber. 34. 1864. (1901).

die näheren Versuchsbedingungen nicht angibt, so kochte ich 5 gr Nitrosoisobuttersäurenitril mit 25 ccm conc. Salpetersäure eine Viertelstunde lang, goss hierauf das Reaktionsgemisch in Wasser und trieb, wie Piloty es vorschreibt, das Nitroisobuttersäurenitril mit Wasserdampf über; das Dampfdestillat wurde ausgeäthert und der Rückstand des ätherischen Auszuges im Vacuum destilliert, wobei das Nitril bei 73°/12 mm (nach Piloty 97° 45 mm) überging und ein grosser Rest eines nicht destillierbaren Körpers zurückblieb.

Ausbeute: 0,8 gr Nitroisobuttersäurenitril.

Neue Vorschrift.

5 gr Hydroxylaminoisobuttersäurenitril werden in 50 ccm Wasser gelöst; ferner bereitet man sich eine Mischung von 8,5 gr Kaliumpermanganat, gelöst in 180 ccm Wasser, und 8 gr conc. Schwefelsäure. Die Permanganalösung gibt man allmählich unter Umschütteln zu der Lösung des Hydroxylaminoisobuttersäurenitril hinzu. Anfangs wird das Permanganat bis zum Manganoxydulsalz reduziert und die Flüssigkeit färbt sich dunkelblau durch Bildung der Nitrosoverbindung. Bei weiterem Zusatz der Permanganatlösung scheidet sich Braunstein ab. Während der Operation erwärmt sich die Flüssigkeit und es ist darauf zu achten, dass die Temperatur nicht über 30° steigt, da sonst die Ausbeute an Nitroverbindung gering wird und in der Hauptsache die schon von Piloty beobachtete nicht destillierbare Substanz entsteht. Am Schluss der Oxydation darf das Permanganat nach längerem Stehen nicht mehr entfärbt werden. Ist dies der Fall, so setzt man Natriumbisulfitlösung in kleinen Mengen hinzu, bis aller Braunstein gelöst ist, sättigt hierauf die Lösung mit Kochsalz und äthert dreimal aus. Der ätherische Auszug wird zunächst mit verdünnter Sodalösung, darauf mit wenig Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdunsten des Aethers hinterbleibt das Nitril als ein Oel, welches im Vacuum rektifiziert wird, wobei es in der Vorlage kristallinisch erstarrt.

Ausbeute: 3,2 gr. Sdp.: 73°/12 mm.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Sbst.: 0,1933 gr: 42,8 ccm N (25°, 752 mm)

$C_4H_6O_2N_2$

Ber.: N 24,57. Gef.: N 24,41.

Nitroisobutyrimidomethyläther-Chlorhydrat.

$$(CH_3)_2:C(NO_2)C\begin{matrix}=NH\\<OCH_3\end{matrix}\cdot HCl.$$

5 gr Nitroisobuttersäurenitril werden in 1,5 gr absolutem Methylalkohol und 25 gr absolutem Aether gelöst. Unter Kühlung mit einer Kältemischung wird darauf trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Das Reaktionsgemisch lässt man dann bei Zimmertemperatur stehen. Nach 24 Stunden ist der salzsaure Imidoäther in schönen, weissen Kristallen ausgefallen, welche abfiltriert und mit Aether ausgewaschen werden. Ein kleiner Teil wurde auf Ton gepresst und zwei Stunden lang im Vacuum über Kaliumhydroxyd getrocknet. Eine abgewogene Menge der so getrockneten Substanz wurde zur Analyse in Wasser eingetragen und das Chlor mit Silbernitrat als Chlorsilber gefällt. Das ausgeschiedene Chlorsilber wurde abfiltriert und zuerst mit Wasser, darauf zur Entfernung des mit entstandenen Esters mit Alkohol und Aether gewaschen.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Sbst.: 0,2426 gr 0,1874 gr AgCl

$C_5H_{11}O_3N_2Cl$.

Ber.: Cl 19,45. Gef.: Cl 19,11.

Ausbeute: 7 gr.

α-Nitroisobuttersäuremethylester.

$$(CH_3)_2:C\begin{matrix}<NO_2\\<COOCH_3\end{matrix}.$$

Das Chlorhydrat des Nitroisobutyrimidomethyläthers wird in Wasser eingetragen, wobei sich der Methylester der Nitro-

isobuttersäure als Oel abscheidet, welches mit Aether aufgenommen wird. Die ätherische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und das nach Abdestillieren des Aethers zurückbleibende Oel im Vacuum destilliert, wobei der Ester als eine farblose Flüssigkeit übergeht.

Sdp.: 73—74°/12 mm.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Sbst.: 0,1483 gr: 0,2226 gr CO_2, 0,0765 gr H_2O
0,1207 gr: 10,5 ccm N (19,5°, 754,5 mm)
$C_5H_9O_4N$

Ber.: C 40,83; H 6,17; N 9,52
Gef.: C 40,64; H 5,73; N 9,98.

Lässt man den Ester mit dem dreifachen Volumen bei 0° gesättigtem, wässrigem Ammoniak stehen, so sind nach einigen Tagen am Boden des Gefässes grosse Kristalle entstanden, die dem Schmelzpunkt von 117—119° nach aus Nitroisobuttersäureamid bestehen. Aus den Mutterlaugen können durch Abdunsten im Vaccuum weitere Mengen des Amids gewonnen werden.

α-Nitroisobuttersäure.

$$(CH_3)_2 : C\begin{matrix}\diagup NO_2 \\ \diagdown COOH\end{matrix}.$$

a) 0,5 gr Nitroisobuttersäuremethylester wurden mit 3 ccm konz. Salzsäure eingeschmolzen. Das Rohr legt man am besten wagrecht zur Vergrösserung der Berührungsfläche zwischen Salzsäure und Ester. Nach 3 Wochen ist der Ester vollständig verseift; man öffnet die Röhre, äthert die Flüssigkeit aus, trocknet den ätherischen Auszug mit Phosphorpentoxyd und dunstet den Aether darauf im Vacuum über Schwefelsäure und Aetzkali ab. Als Rückstand bleibt die Nitroisobuttersäure als eine weisse, kristallinische Masse zurück. Die so gewonnene Säure ist analysenrein.

Smp.: 95°. Ausbeute: 0,4 gr.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Sbst.: 0,1863 gr: 0,2469 gr CO_2, 0,0926 gr H_2O
0,1198 gr: 11 ccm N (18°, 746 mm).
$C_4H_7O_4N$.
Ber.: C 36,08; H 5,26; N 10,52.
Gef.: C 36,14; H 5,52; N 10,35.

b) In wesentlich kürzerer Zeit kann man die Säure erhalten, wenn man 2 gr Ester mit 100 ccm Salzsäure, die bei —15° bis —20° mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, im Einschmelzrohr oder in einer gut schliessenden Stöpselflasche bei Zimmertemperatur stehen lässt. Schon nach 2—3 Tagen beginnen sich Kristalle der Nitroisobuttersäure auszuscheiden, die langsam weiter wachsen. Nach 8 Tagen ist die Verseifung vollendet und nach Oeffnen der Röhre giesst man von den Kristallen ab und trocknet diese auf Ton im Vacuum über Schwefelsäure und Aetzkali. Aus der abgegossenen Flüssigkeit kann man durch Ausäthern noch eine weitere Menge der Säure gewinnen, jedoch muss man vor dem Ausäthern die stark salzsaure Flüssigkeit mit Eiswasser verdünnen, da sie sich sonst beim Ausäthern zu stark erwärmt. Die auskristallisierte Säure ist nicht ganz so rein, wie die nach Vorschrift a gewonnene, wie ihr Schmelzpunkt 93—94° zeigt. Die Analyse der Kristalle ergab folgende Werte:

Sbst.: 0,1089 gr: 0,1462 gr CO_2, 0,0588 gr H_2O.
$C_4H_7O_4N$.
Ber.: C 36,08; H 5,26. Gef.: C 36,61; H 5,99.

In Wasser ist die Säure ziemlich leicht löslich, sehr leicht in Aether, Methylalkohol und Alkohol, weniger leicht in kaltem, leichter in heissem Chloroform, sehr wenig in Schwefelkohlenstoff. Aus viel Schwefelkohlenstoff kann man die Säure in feinen weissen Nadeln erhalten, jedoch muss man beim Erhitzen sehr vorsichtig sein, denn schon nach ganz kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade tritt unter Blaufärbung der Lösung vollständige Zersetzung der Säure ein. Hygroskopisch ist die Säure nicht, und in ganz trockenem

Zustande und im Vacuum hält sie sich ungefähr einen Monat, um schliesslich unter Gasentwicklung zu einem blauen Oele zu zerfliessen.

α-Nitroisobuttersaures Ammonium.

Man löst die Nitroisobuttersäure in absolutem Aether und leitet in diese Lösung trockenes Ammoniakgas unter Eiskühlung, wobei das Ganze unter Ausscheidung des weissen Ammoniumsalzes erstarrt. Das Salz wird abfiltriert mit Aether ausgewaschen und auf Ton im Vacuum getrocknet. Im Vacuum über Schwefelsäure hält es sich einen Tag lang, nach dieser Zeit ist es unter Zersetzung in flüchtige Bestandteile gänzlich verschwunden. Da eine Reinigung und ein Trocknen bis zum konstanten Gewicht nicht möglich war, so wurde schon kurze Zeit nach der Herstellung analysiert. Die Analyse ergab daher zu viel Stickstoff, der jedenfalls von etwas zurückgehaltenem Ammoniak herrührt.

Sbst.: 0,1662 gr 29,6 ccm N (25°, 751 mm).

$C_4H_{10}O_4N_2$.

Ber.: N 18,66. Gef.: N 19,61.

Propylpseudonitrol.

$(CH_3)_2: C\begin{matrix}NO_2\\NO\end{matrix}$

0,678 gr nitroisobuttersaures Ammonium wurden mit 0,293 gr Natriumnitrit in 1 ccm Wasser versetzt, darauf mit einer Lösung von 0,8 gr Schwefelsäure in 7 ccm Wasser unter Eiskühlung und Umschütteln angesäuert. Unter Kohlensäureabspaltung färbte sich die Flüssigkeit intensiv blau und es schieden sich blaue Oeltröpfchen ab, welche sich bald zusammenballten. Dann wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und das schwach bläulich gefärbte Pseudonitrol abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet. Da aber einerseits das Pseudonitrol nach dem Trocknen noch nicht vollständig entfärbt war, andererseits die erhaltene Menge zum Umkristallisieren zu gering war, so pulverisierte ich das trockene Pseudonitrol und schüttelte

es nochmals mit verdünnter Natronlauge, wobei die letzten Spuren der Blaufärbung fast vollständig verschwanden. Nach dem Abfiltrieren wurde das Pseudonitrol noch tüchtig mit Wasser gewaschen und darauf im Vacuum bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

Smp.: 74—75° unter Blaufärbung.
(In der Literatur angegeben 73—75°).

Die Analyse ergab folgende Werte:

Sbst.: 0,1388 gr: 28,8 ccm N (17° 744 mm).

$C_3H_6O_8N_2$: Ber.: N 23,73. Gef.: N 23,57.

Anhang.

Phenylnitroacetonitril.

Im Jahre 1902 fanden W. Wislicenus und A. Endres[1]), dass sich Aethylnitrat durch Natrium oder Natriumalkoholat mit reaktionsfähigen Methylengruppen nach folgender Gleichung kondensieren lässt:

$$C_2H_5ONO_2 + C_2H_5ONa + \overset{\diagup\,x}{\underset{\diagdown\,y}{CH_2}}- = 2C_2H_5OH + \overset{\diagup\,x}{\underset{\diagdown\,y}{C}}=NOONa,$$

wobei also Natriumsalze von aci-Nitrokörpern entstehen. So entsteht aus Phenylessigester das Natriumsalz des Phenylnitroessigsäureesters und aus Benzylcyanid das Natriumsalz des Phenylnitroacetonitrils. Um aus diesen Salzen die freie Nitroverbindung zu erhalten, säuerte Wislicenus die wässrige Lösung unter Kühlung mit Salzsäure an, wobei beim Natriumsalz des Phenylnitroacetonitrils ölige Massen ausfielen, welche unter Eiskühlung kristallinisch erstarrten. Die kristallinische Verbindung selbst konnte Wislicenus nicht analysenrein isolieren, da die Kristalle nach kurzer Zeit sich unter Bildung von Schmieren zersetzen. Ich wandte daher zur Isolierung des Phenylnitroacetonitrils denselben Weg an, wie bei der Darstellung des α-Nitropropionamids. Das Bleisalz des Phenylnitroacetonitrils war leicht zugänglich, und aus diesem konnte dann das freie Phenylnitroacetonitril gewonnen werden. Das letztere ist eine weisse kristallinische Verbindung vom Schmelzpunkt 39—40°. Beim Stehen an

[1]) Ber: 35. 1755. (1902.)

der Luft zersetzt es sich bald unter Bildung von rötlich braunen Schmieren; im Vacuum über Schwefelsäure hält es sich einige Tage. In ätherischer Lösung gibt das Phenylnitroacetonitril mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung eine dunkelrote Färbung, eine Reaktion, welche darauf hindeutet, dass in dem Phenylnitroacetonitril die Nitrogruppe noch in der aci-Form (=NOOH) vorhanden ist. Dieselbe Erscheinung hatte Wislicenus bei den Kristallen, die er durch Ansäuern der wässrigen Lösung des Natriumsalzes des Phenylnitroacetonitrils erhalten hatte, beobachtet.

Aci-Phenylnitroacetonitril-Natrium.

10 gr Natrium wurden in 200 ccm absolutem Alkohol gelöst und in die Lösung unter Eiswasserkühlung ein Gemisch von 50 gr Benzylcyanid und 40 gr Aethylnitrat eingetragen. Es schieden sich nach 2 Stunden die farblosen Kristalle der Natriumverbindung aus, welche abfiltriert und mit Aether ausgewaschen wurden.

Aci-Phenylnitroacetonitril-Blei.

Das Bleisalz erhält man, wenn man zu einer konz. Natriumsalzlösung Bleiacetatlösung hinzufügt. Es fällt als voluminöser Niederschlag aus, welcher abfiltriert, auf Ton gepresst und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wird. In trockenem Zustand verpufft es beim Erhitzen stark.

Freies Phenylnitroacetonitril.

$C_6H_5.CH(NO_2).CN.$

5 gr völlig trockenes Bleisalz werden in 100 ccm absolutem Aether unter Turbinieren suspendiert. In diese Suspension wird unter Eiskühlung über Phosphorpentoxyd getrockneter Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Die ätherische Lösung wird dann vom Rückstand abfiltriert und letzterer noch 4—5 mal auf dieselbe Weise behandelt. Die vereinigten ätherischen Filitrate werden in einer Schale im Vacuum über Schwefelsäure eingedunstet. Ist der Aether vollständig abgedunstet, so wird noch 15 Stunden im Dunkeln

evacuiert, wobei das erhaltene Produkt kristallinisch erstarrt.

Smp.: 39—40°

Das Phenylnitroacetonitril ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Aether und Alkohol.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Sbst.: 0,2263 gr: 0,4890 gr CO_2; 0,0888 gr H_2O.
0,2182 gr: 33,4 ccm N (22,5°, 753 mm.)

$C_8H_6O_2N_2$

Ber.: C 59,27; H 3,70; N 17,29
Gef.: C 58,92; H 4,36; N 17,14.

Lebenslauf

Ich, Alexander Supan, katholischer Konfession, Sohn des Geheimen Regierungsrates Prof. Dr. Supan in Breslau, wurde am 2. Mai 1885 in Gotha geboren. Ich besuchte das Gothaer Gymnasium und erhielt Ostern 1906 das Reifezeugnis. Zuerststudierte ich ein Semester in Göttingen, darauf acht Semester an der technischen Hochschule zu Karlsruhe Chemie und je ein Semester an den Universitäten Breslau und Würzburg. Im Mai 1900 bestand ich das Diplomexamen und wurde von 1910 ab Assistent des Herrn Geheimen Regierungsrates Prof. Dr. Buchner zuerst an der Universität zu Breslau, darauf von Ostern 1911 ab an der Universität zu Würzburg. Am 19. Juni 1912 bestand ich das Examen rigorosum.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen der folgenden Herren Professoren und Dozenten:

Engler, Buchner, Lehmann, Bunse, Haber, Paulcke, Krazer, Hilbert, Riecke, Kötz, Herglotz, Lindner, Wöhler, Dieckhoff, Staudinger, Askenasy, Steinkopf, Skita, Just, Ubelhode.

Allen diesen Herren spreche ich meinen herzlichsten Dank aus.